

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 722 511
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 95 08510

(51) Int Cl^e : C 23 G 1/14, 1/02, B 08 B 7/04/H 01 L 21/02

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13.07.95.

(30) Priorité : 15.07.94 US 275632.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 19.01.96 Bulletin 96/03.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ONTRAK SYSTEMS INC — US.

(72) Inventeur(s) : KRUSELL WILBUR C.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

(54) PROCÉDE POUR ENLEVER LES METAUX DANS UN DISPOSITIF DE RECURAGE.

(57) La présente invention concerne un procédé pour enlever les contaminants métalliques dans un procédé de nettoyage de substrat. La présente invention peut remplacer d'autres systèmes de nettoyage de substrat ou être utilisée en association avec ceux-ci. Le présent procédé consiste à ajouter une solution d'acide citrique à un milieu liquide d'un système de nettoyage de substrat semiconducteur. Ce procédé est décrit utilisé en association avec un dispositif de récurage double face.

R 2 722 511 - A1

La présente invention concerne des procédés de traitement d'un substrat et de manière plus spécifique un procédé destiné à l'enlèvement de contaminants métalliques pendant le traitement de nettoyage par exemple de pastilles de semi-conducteur.

Dans la fabrication de dispositifs à semi-conducteur, la surface des pastilles de semi-conducteur doit être nettoyée des contaminants de pastilles. S'ils ne sont pas enlevés, les contaminants de pastilles peuvent affecter les caractéristiques de performance du dispositif et peuvent provoquer un défaut du dispositif plus rapide qu'habituellement.

En général, il existe deux types de contamination de pastilles: les particules et les films. Les particules sont des morceaux quelconques de matériaux présents à la surface d'une pastille et qui ont des limites pouvant être facilement définies, par exemple de la poussière de silicium, de la poussière provenant de l'atmosphère, des particules de matière plastique et des particules de silicate. Les films sont des couches de matériau étranger situées sur les surfaces de la pastille, par exemple, des films métalliques, des résidus photorésistants et des résidus de solvant. Il doit être noté que les films peuvent être rompus et devenir des particules métalliques superficielles par exemple.

Comme il existe deux types de contamination de pastilles, il existe aussi des processus de nettoyage séparés pour supprimer chacune de celles-ci. Les contaminants sous forme de film sont de manière générale enlevés par des traitements chimiques de nettoyage et les particules sont de manière générale enlevées par récurage aux ultrasons ou la combinaison d'une pulvérisation sous pression élevée et d'un récurage mécanique.

Le procédé de nettoyage chimique le plus couramment utilisé est le procédé RCA. Le procédé RCA est

utilisé pour nettoyer du silicium nu ou des pastilles de silicium qui n'ont que des oxydes ayant poussé thermiquement. Ce procédé est constitué de six étapes. Tout d'abord, un nettoyage préliminaire de la pastille est effectué. La pastille est immergée dans un mélange d'acide sulfurique et d'oxydant (tel que $H_2SO_4-H_2O_2$) qui enlève les agents photorésistants existant sur la pastille. Souvent, même si l'agent résistant a été préalablement pelé, la pastille est immergée à l'intérieur du mélange d'acide sulfurique-oxydant décrit ci-dessus pour préparer la surface de la pastille à l'étape suivante du procédé. Lorsqu'on a enlevé le mélange d'acide sulfurique-oxydant des pastilles, celles-ci sont alors rincées dans une eau déionisée et filtrée à une température comprise entre 18 et 23°C. Une telle eau est aussi utilisée pour toutes les autres étapes de rinçage du procédé RCA.

La deuxième étape du procédé RCA est la suppression des contaminants organiques résiduels et de certains métaux. Un mélange frais d'eau, d'hydroxyde d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène ($H_2O-NH_4OH-H_2O_2$, 5/1/1 en volume) est préparé et chauffé approximativement entre 75 et 80°C. Les pastilles sont alors immergées dans la solution pendant approximativement 10 à 15 minutes, alors que la température est maintenue approximativement à 80°C. Les pastilles sont alors rincées pendant approximativement 1 minute dans de l'eau déionisée.

Si un film de dioxyde de silicium ayant poussé thermiquement ne recouvre pas complètement la pastille, alors la troisième étape du procédé RCA consiste à peler le film d'oxyde aqueux formé dans la deuxième étape. Les pastilles sont immergées à l'intérieur d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'eau ($HF-H_2O$, 1/10 en volume). Après immersion dans l'acide fluorhydrique, les pastilles sont rincées, mais pendant seulement 20 à 30 secondes. Ce rinçage court minimise la nouvelle croissance de l'oxyde.

La quatrième étape du procédé RCA est la désorption des contaminants atomiques et ioniques restants. Un mélange frais d'eau, d'acide chlorhydrique, et de peroxyde d'hydrogène ($H_2O-HCl-H_2O_2$, 6/1/1 en volume) est
5 préparé et chauffé approximativement à 75-80°C. Les pastilles sont immergées à l'intérieur de la solution pendant 10 à 15 minutes et sont ensuite rincées dans de l'eau déionisée.

Les étapes cinq et six consistent à sécher et
10 stocker les pastilles, respectivement. Il doit être noté que dans toutes les étapes précédant le séchage, les pastilles sont maintenues mouillées entre chacune des étapes.

Le procédé RCA est largement utilisé mais pose
15 encore certains problèmes. Un problème avec le procédé RCA est que les vapeurs d'ammoniac et d'acide chlorhydrique forment une fumée particulaire de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) lorsqu'elles sont mélangées. Ainsi, les solutions de l'étape deux et de l'étape quatre doivent être
20 maintenues séparées (c'est-à-dire sous des capots d'échappement différents) pour éviter la contamination des pastilles par des particules colloïdales de NH_4Cl . Un second problème avec le procédé RCA est que la solution de nettoyage de l'étape 2 doit être surveillée étroitement pour empêcher la déplétion de H_2O_2 , du fait que NH_4OH
25 en absence de H_2O_2 attaque chimiquement le silicium. En tant qu'exemple, une déplétion de H_2O_2 peut apparaître si on laisse monter la température de la solution au dessus de 80°C, point au niveau duquel s'ensuit une décomposition rapide de H_2O_2 . En tant qu'autre exemple, si des im-
30 puretés peuvent s'accumuler dans la solution, elles peuvent accélérer la décomposition de H_2O_2 . Un autre problème avec le procédé RCA est que pratiquement chaque étape se termine par un rinçage à l'eau déionisée. Donc,
35 le processus dans son ensemble consomme une grande quan-

tité d'eau. Aussi, un autre problème avec le procédé RCA est que des contaminants métalliques supplémentaires sont déposés réellement sur la surface de la pastille du fait de l'hydroxyde d'ammonium.

5 Une amélioration du procédé RCA est l'utilisation d'un nettoyage par pulvérisation centrifuge au lieu d'un nettoyage par immersion dans des solutions. Le processus de nettoyage par pulvérisation centrifuge agit par utilisation d'une séquence de fines pulvérisations de so-
10 lution de nettoyage et d'eau de pureté élevée pour mouiller les pastilles, qui sont enfermées dans une chambre purgée à l'aide de N_2 . Il existe de nombreux avantages à utiliser un nettoyage par pulvérisation centrifuge à la place d'un nettoyage par immersion dans des solu-
15 tions, par exemple: on consomme des plus petits volumes de produits chimiques et d'eau déionisée (approximativement deux tiers de moins) et les surfaces de pastilles sont exposées continuellement à des solutions fraîches de réactif. Un autre avantage du nettoyage par
20 pulvérisation centrifuge est que puisque les pastilles ne doivent pas être transférées d'une solution vers une autre, le système peut être automatisé en permettant donc que l'environnement du processus soit commandé avec soin.

Un procédé d'enlèvement de la contamination
25 particulière insoluble est le récurage aux ultrasons. Dans le récurage aux ultrasons, les pastilles sont immergées dans un milieu liquide adapté auquel est appliqué une énergie sonore située dans la plage allant de 20000 à 50000 Hz. Une cavitation, la formation et l'écrasement
30 rapides de bulles microscopiques dans le milieu liquide sous l'effet de la pression de l'agitation sonore, produisent des ondes de choc qui heurtent les surfaces de la pastille. Les ondes de choc déplacent la matière particulière et la désagrègent. Une amélioration par rapport au
35 récurage aux ultrasons est le bain mégasonique. Le bain

mégasonique applique les mêmes principes que le nettoyage aux ultrasons mais cependant, le bain mégasonique utilise des ondes sonores de fréquence plus élevée, d'approximativement 850 kHz. Aussi, le bain mégasonique peut agir à l'aide des mêmes solutions qu'utilisées dans le processus chimique d'enlèvement de film du type RCA. L'utilisation des solutions RCA dans le bain mégasonique permet le nettoyage chimique et la désorption des contaminants tout en enlevant simultanément les particules.

Comme pour tous les traitements de nettoyage, le récurage aux ultrasons et le bain mégasonique ont des problèmes qui leur sont associés. Un premier problème est la nécessité d'empêcher que les ondes de choc ne transportent les particules et ne les redéposent sur les surfaces de la pastille lorsqu'elles sont détachées et tombent dans le milieu liquide. De manière courante, pour remédier à ce problème les particules sont enlevées à l'aide d'un débordement ou d'une filtration. Un autre problème associé au récurage aux ultrasons et au bain mégasonique est la rupture mécanique du film formant substrat résultant de l'énergie ultrasonique imposée pendant le cycle de nettoyage. De manière fréquente, la rupture mécanique du film formant substrat entraîne une perte de film dans certaines zones ou, de manière extrême, la totalité du film peut être enlevée. Un autre problème avec le récurage aux ultrasons et le bain mégasonique est qu'on peut déposer plus de métaux sur la surface du substrat que l'on peut en enlever, si le milieu liquide contient de l'hydroxyde d'ammonium.

Un autre procédé pour enlever la contamination particulaire insoluble est la combinaison d'une pulvérisation à pression élevée et d'un récurage à la brosse (brossage). Il existe deux types de récurage à la brosse pour les pastilles de silicium: un récurage sur un seul côté et un récurage sur les deux côtés, les deux travaux

étant pratiquement les mêmes. Pendant le récurage, une brosse est mise en rotation à travers la surface de la pastille. La brosse ne touche pas réellement la pastille mais fait de l'aquaplaning sur la surface de celle-ci. La
5 brosse (ou les brosses) imposent un mouvement aux solvants du dispositif de récurage et les solvants se déplaçant déplacent les particules. Une pulvérisation à l'aide de jets sous pression élevée est presque toujours utilisée avec le récurage à la brosse. Les jets sous pression
10 élevée pulvérisent de l'eau déionisée, à un niveau de pression d'approximativement 13,8 à 20,7 MPa, à travers la surface de la pastille et enlèvent les particules déplacées par la brosse ainsi que toutes les particules résiduelles engendrées par la brosse.

15 Le problème courant pour tous les procédés de nettoyage de pastille mentionnés ci-dessus est qu'aucun de ceux-ci n'enlève les métaux de la surface de la pastille. Le procédé RCA, du fait de l'utilisation d'hydroxyde d'ammonium, tend à ajouter plus de métaux sur la
20 surface de la pastille plutôt que de les enlever. Le récurage aux ultrasons, le bain mégasonique, et le récurage à la brosse ont le même problème que le procédé RCA si le solvant du dispositif de récurage comporte de l'hydroxyde d'ammonium. Un autre problème en commun pour le récurage
25 aux ultrasons, le bain mégasonique et le récurage à la brosse est qu'ils n'enlèvent pas les métaux à moins qu'ils ne soient sous forme de particules et même alors ils ont pour problème qu'ils redéposent les métaux sur la surface de la pastille.

30 Il est donc nécessaire qu'un procédé pour enlever les contaminants métalliques des surfaces d'une pastille puisse remplacer les procédés de nettoyage de pastilles existant ou être utilisé en combinaison avec ceux-ci pour chaque type de contaminant.

La présente invention décrit un procédé pour enlever les métaux d'une surface de substrat qui peut remplacer d'autres procédés et systèmes de nettoyage de substrat ou être utilisé en association avec ceux-ci.

5 La présente invention décrit un procédé dans lequel un substrat contaminé est placé dans un dispositif de récurage de pastille de semi-conducteur où le substrat est alors récuré dans un milieu liquide. Une solution
10 acide est ajoutée au milieu liquide du dispositif de récurage afin d'enlever les contaminants métalliques de la surface du substrat.

Des caractéristiques et avantages supplémentaires de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, donnée à titre
15 d'exemple uniquement, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels:

- la figure 1a est une vue de dessus d'une configuration générale de système de récurage double face (RDF),
- 20 - la figure 1 est une vue en coupe du système de récurage double face (RDF) de la figure 1a,
- la figure 1c est un schéma fonctionnel du système de récurage double face (RDF) de la figure 1b,
- la figure 2 est un ordinogramme des étapes
25 générales de traitement exécutées dans chaque poste du système de récurage double face (RDF) des figures 1a, 1b et 1c.

On va décrire un procédé pour supprimer les métaux dans un dispositif de récurage. Dans la description
30 qui va suivre, de nombreux détails spécifiques sont établis tels que des étapes de traitement, des paramètres de traitement, des matériaux, des solutions spécifiques, etc., afin de fournir une compréhension complète de la présente invention. Il sera évident, cependant, pour
35 l'homme du métier, que ces détails spécifiques ne sont

pas nécessaires pour la mise en pratique de la présente invention. Dans d'autres cas, des étapes de traitement bien connues et des matériaux bien connus n'ont pas été décrits en détail afin d'éviter d'obscurcir de manière inutile la présente invention.

La présente invention peut être utilisée dans de nombreux processus de nettoyage de substrat. Bien que la présente invention soit décrite en association avec le récurage d'une pastille ou d'un substrat, il sera noté que tout substrat ayant une forme similaire, c'est-à-dire un substrat de manière générale plat, peut être traité par les procédés et appareils de la présente invention. En outre, il sera noté que faire référence à une pastille ou à un substrat peut comporter un substrat semi-conducteur nu ou pur, avec ou sans produit dopant, un substrat semi-conducteur ayant des couches épitaxiales, un substrat semi-conducteur comportant une ou plusieurs couches de dispositif au niveau d'une étape quelconque du traitement, d'autres types de substrats comportant une ou plusieurs couches de semi-conducteur tel que des substrats ayant des dispositifs semi-conducteur sur isolateur ou des substrats pour traiter d'autres appareils et dispositifs tels que des panneaux d'affichage plat, des modules à plusieurs puces etc. Cependant, pour éviter d'obscurcir la présente invention, la description qui va suivre va décrire le nettoyage d'une pastille en général et en tant qu'exemple de mode préféré de réalisation va décrire l'utilisation de la présente invention dans un traitement de récurage.

La présente invention peut remplacer des processus de nettoyage de pastille existant ou être utilisée en combinaison avec ceux-ci. Dans les processus de nettoyage de semi-conducteur des solutions basiques (solutions ayant un niveau de pH d'approximativement 7 à 14) sont utilisées pour enlever les particules et les

films des surfaces de la pastille. En général, les processus de nettoyage existant utilisent uniquement des solutions basiques qui enlèvent les particules et les films qui ne contiennent pas de métaux. La présente invention
5 ajoute une solution acide à une solution basique, aboutissant à l'équilibre, et créant donc une solution qui enlève simultanément les particules et les films qui ne contiennent pas de métaux ainsi que les particules et les films qui contiennent des métaux. En général, la présente
10 invention implique l'utilisation de solutions d'acide citrique, seules ou supplémentées d'autres réactifs chélateurs ou modificateurs de pH, pour enlever la contamination d'une pastille, y compris les métaux. Aussi, la présente invention aide à empêcher le redépôt des particules
15 contenant des métaux qui ont été enlevées ou qui ont été engendrées par le système de nettoyage lui-même.

La présente invention comporte l'utilisation de solutions d'acide citrique et d'autres solutions acides ayant des propriétés similaires dans des traitements de
20 nettoyage de pastilles de semi-conducteur. Le concept général derrière l'utilisation d'acide citrique dans la présente invention est que l'acide citrique a des propriétés de chélation et de potentiel zêta qui la rendent utile dans la suppression des métaux de la surface d'un
25 substrat de semi-conducteur et pour éviter que les métaux ne soient redéposés sur la surface du substrat lorsqu'ils ont été enlevés. La propriété de chélation de l'acide citrique permet une complexion, c'est-à-dire la formation de composés d'acide citrique et de métal, supprimant ainsi
30 les métaux de la surface du substrat. La propriété de potentiel zêta de l'acide citrique va jusqu'à un potentiel zêta positif sur positif, entre la surface du substrat et toute particule contenant un métal, tel que la surface du substrat et la particule se repoussent l'une
35 l'autre. Ainsi, la particule ne sera pas redéposée sur la

surface du substrat. Il sera évident pour l'homme du métier que d'autres solutions acides ayant des propriétés similaires à l'acide citrique peuvent être utilisées à la place de l'acide citrique ou en combinaison avec celui-ci, par exemple l'acide oxalique et le citrate diammonique.

Pendant le traitement d'un semi-conducteur et pendant le nettoyage d'une pastille de semi-conducteur, les substrats prélèvent des contaminants. En générale, il existe deux types de contaminants: les particules et les films. La présente invention est particulièrement utile dans la suppression de contaminants sous forme de particule et de film qui contiennent des métaux (contaminants métalliques), mais il sera évident pour l'homme du métier que d'autres contaminants tels que le silicium, une matière plastique, et des particules de silicate (contaminants généraux), seront aussi enlevés par la présente invention.

Il existe de nombreux procédés qui enlèvent les contaminants de la surface du substrat, tel que le procédé RCA, ou le récurage aux ultrasons, le bain mégasonique, et le récurage à la brosse en combinaison avec une pulvérisation haute pression (brossage). Chacun de ces procédés peut être mis en oeuvre dans différents modes de réalisation ou systèmes, par exemple, le récurage à la brosse peut être réalisé en utilisant un système de récurage à la brosse sur un seul côté ou un système de récurage à la brosse sur deux côtés. Quel que soit le mode de réalisation utilisé pour un procédé de nettoyage particulier, tous les procédés ont encore le problème constitué par le fait d'ajouter des contaminants métalliques sur le substrat.

Lorsque les substrats sont immergés dans des solutions de nettoyage et des solutions de rinçage, les substrats peuvent prélever de l'aluminium (Al) et du zinc

(Zn) contaminant provenant des matières plastiques utilisées dans le système de nettoyage. Aussi, si le système de nettoyage utilise une solution qui comporte de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), la solution de NH_4OH peut entraîner le dépôt sur le substrat de contaminants métalliques supplémentaires tel que l'aluminium (Al), le zinc (Zn), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg). Des procédés spécifiques de nettoyage peuvent entraîner plus de contamination métallique que d'autres. Par exemple, les procédés de nettoyage qui utilisent des dispositifs de récurage entraînent une contamination du substrat par les métaux alcalins aussi importante que l'excès existant dans les traitements sans dispositif de récurage. Les contaminants constitués de métaux alcalins proviennent de nombreuses sources, par exemple des matières plastiques utilisées dans le système de récurage et provenant des brosses de récurage elles-mêmes. La présente invention est par conséquent utile pour enlever les contaminants métalliques déposés pendant le traitement de pastilles de semi-conducteur ainsi que la contamination métallique entraînée par les processus de nettoyage eux-mêmes.

En tant qu'exemple et non pas de limitation, la présente invention est décrite en liaison avec un procédé de récurage, de manière plus spécifique un procédé de récurage double face. La figure la représente la vue de dessus d'une configuration générale de système de récurage double face (système RDF). Le dispositif de récurage comporte plusieurs postes. Chacun des ces postes représente une ou plusieurs étapes du processus de nettoyage du substrat. Les substrats contaminés sont chargés au niveau d'une extrémité du système et les substrats non contaminés ou moins contaminés sont déchargés à partir de l'autre extrémité du système. Un exemple de système et de systèmes de ce type est le dispositif de récurage double

face DSS-200 disponible auprès de On Track Systems, Inc. de Milpitas, California.

Les figures 1b et 1c représentent une vue en coupe transversale et un ordinogramme d'une configuration de système RDF (système de nettoyage) respectivement. La figure 2 représente un ordinogramme des étapes générales de traitement exécutées dans chaque poste du système de nettoyage RDF incorporant la présente invention. Habituellement, les substrats contaminés 100 sont envoyés vers le système de nettoyage après polissage mécanique chimique (PMC) ou à partir d'un banc humide. Au niveau du démarrage du processus de nettoyage les substrats contaminés 100 sont chargés à l'intérieur d'une cassette 180 pour pastille (et la cassette 180 est ensuite placée à l'intérieur du poste d'indexage d'humidité envoyée 110.

Dans le poste d'indexage d'humidité envoyée 110, l'état de surface des substrats 100 est modifié depuis hydrophobe vers hydrophile. La présente invention est utilisée dans cette étape de telle sorte que l'état de surface du substrat peut être modifiée sans l'augmentation habituelle de la contamination métallique superficielle associée à cette étape du procédé. Pour accomplir ceci, les substrats 100 sont immergés dans une solution d'acide citrique et de peroxyde d'hydrogène dont le niveau de pH a été ajusté entre approximativement 6,5 et 14. Il sera évident pour l'homme du métier que l'acide citrique peut être remplacé par d'autres acides ayant des caractéristiques similaires à celles de l'acide citrique, par exemple le citrate di-ammonique. Le niveau de pH de la solution d'acide citrique et de peroxyde d'hydrogène est ajusté en ajoutant une composition basique. Dans un mode couramment préféré de réalisation, l'hydroxyde d'ammonium est utilisé en tant que composition basique. Cependant, il sera évident pour l'homme du métier que des compositions basiques telles que de la choline, de l'hy-

droxyde tétraméthyle, ou toutes combinaisons de ceux-ci peuvent aussi être utilisées. Dans un mode de réalisation préféré, l'état de surface d'un substrat de silicium est modifié d'hydrophobe en hydrophile après approximativement 15 à 30 secondes dans une solution d'eau, de peroxyde d'hydrogène, et d'hydroxyde d'ammonium ($H_2O-H_2O_2-NH_4OH$, 20/1/0,09 en volume) et d'acide citrique selon un pourcentage pondéral d'approximativement 0,57. Un autre mode préféré de réalisation modifie l'état de surface d'un substrat de silicium d'hydrophobe en hydrophile après approximativement 15 à 30 secondes dans une solution d'eau, de peroxyde d'hydrogène, et d'hydroxyde d'ammonium ($H_2O-H_2O_2-NH_4OH$, 10/1/0,08 en volume) et d'acide citrique selon un pourcentage pondéral d'approximativement 1,0. Il doit être noté que dans les modes préférés de réalisation décrits ci-dessus le peroxyde d'hydrogène et l'hydroxyde d'ammonium représente approximativement 28 à 30% des réactifs du concentrat. Lorsque l'état de surface des substrats 100 a été modifié en hydrophile, les substrats 100 sont alors enlevés automatiquement de la cassette 180 et placés, un à la fois, à l'intérieur du poste de brossage extérieur 120.

Dans le poste de brossage extérieur 120, le substrat 101 est traité par l'intermédiaire d'un premier récurage. Des jets d'eau 121 et 122 maintiennent le substrat humide pendant le premier récurage. Le substrat 101 est revêtu d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) par un système 123 de fourniture de produit chimique. Le système 121 de fourniture de produit chimique peut appliquer de différentes manières la solution sur le substrat 101. Un procédé de la technique antérieure consiste à pulvériser la surface du substrat à l'aide des produits chimiques. Un nouveau procédé consiste à déverser les produits chimiques directement sur les brosses 124 qui à leur tour appliquent les produits chimiques sur la sur-

face du substrat. On peut se reporter à la demande de brevet intitulée "Drip chemical Delivery And Apparatus" au nom de Wilbur C. Krusell et autres, déposée à la même date que la présente demande, laquelle demande a été cédée à la cessionnaire de la présente demande.

La concentration de la solution d'hydroxyde d'ammonium varie avec le type de substrat qui doit être nettoyé. Des exemples de concentration et de substrats correspondants sont: l'utilisation de NH_4OH à 0,66% en poids pour utilisation dans le nettoyage de surfaces hydrophiles de silicium pur ou épitaxial et l'utilisation d'une solution de NH_4OH à 2,0% en poids destiné à être utilisée dans le nettoyage de films d'oxyde ILD polis. Les solutions de NH_4OH sont habituellement constituées en poids et contrôlées par le niveau de pH. De manière générale, pour les exemples donnés ci-dessus, la solution à 0,66% en poids a un niveau de pH d'approximativement 11,2 et la solution à 2,0% en poids a un niveau de pH d'approximativement 11,8. Il est reconnu dans la technique que dans un environnement thermique stable ces niveaux de pH peuvent être commandés dans la plage de plus ou moins 0,1 unité. Il doit être noté que la solution d'hydroxyde d'ammonium peut comporter d'autres tensioactifs neutres ou alcalins (ioniques ou non-ioniques). Aussi, pour des applications à pH plus élevé, dans la plage de pH d'approximativement 12 à 13, de l'hydroxyde tétraméthyle, de la soude (NaOH) et de la potasse (KOH) peuvent être ajoutés à la solution d'hydroxyde d'ammonium.

Comme précédemment décrit, la solution d'hydroxyde d'ammonium et le système de brossage lui-même entraînent les contaminants généraux mais ajoutent des contaminants métalliques sur la surface du substrat. Ainsi un autre récurage peut être utilisé pour enlever les contaminants métalliques supplémentaires.

Le substrat récuré 102 est alors enlevé automatiquement du poste de brossage extérieur 120 et placé dans le poste de brossage intérieur 130. Pendant le transfert depuis un poste de brossage vers le suivant, le substrat 102 est maintenu mouillé par des jets d'eau 122. Dans le poste de brossage intérieur 130, le substrat 102 est traité par l'intermédiaire d'un second récurage. Le substrat 102 est revêtu d'une solution d'acide citrique par un système de fourniture de produit chimique 131. Comme dans la première étape de récurage, le système 131 de fourniture de produit chimique peut appliquer la solution d'acide citrique en utilisant le procédé de la technique antérieure consistant à la pulvériser sur la surface du substrat ou en utilisant le nouveau procédé référencé ci-dessus consistant à la projeter sur les brosses 134 qui à leur tour l'appliquent sur la surface du substrat.

Non seulement la concentration et le niveau de pH de la solution acide varient avec le type de substrat nettoyé, comme avec la solution d'hydroxyde d'ammonium, mais le type d'acide utilisé varie aussi avec le type de substrat qui est à nettoyer. Plusieurs exemples (modes préférés de réalisation) de ces relations sont décrits ci-dessous. Cependant, il doit être noté que ceux-ci sont donnés à titre d'exemple et non pas de limitation de la portée de la présente invention. Il sera clair pour l'homme du métier que d'autres modifications de la présente invention aboutiront à des buts similaires.

Un mode préféré de réalisation est l'utilisation d'une solution alcaline constituée de citrate d'ammonium pour nettoyer des types spécifiques de substrat. Ces substrats comportent (mais ne sont pas limités à ceux-ci) des substrats de silicium pur, des substrats épitaxiaux de silicium, des oxydes CVD mis à croître thermiquement (dopés et non-dopés), et des oxydes PVD mis

à croître thermiquement (dopés et non-dopés). Les oxydes mis à croître thermiquement peuvent être nettoyés à la fois après dépôt et après polissage mécanique à l'aide de produit chimique.

5 Un second mode préféré de réalisation utilise une solution d'acide citrique constituée d'approximativement 0,05 à 10,0% en poids pour nettoyer les surfaces du substrat.

10 Un autre mode préféré de réalisation est utilisé pour réduire le niveau de contamination métallique après polissage métallique à l'aide de produits chimiques (CMP) tels que celle laissée en arrière par des boues contenant de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de cérium et des mélanges de ces boues avec des boues de silice fumées ou colloïdales standard. Dans ce mode préféré de
15 réalisation, les solutions d'acide citrique ou d'acide oxalique, et les solutions mélangées des deux réactifs ayant des niveaux de pH d'approximativement 1,6 à 2,8 sont utilisées. Par exemple, des solutions d'acide citrique d'approximativement 0,1 à 0,3% en poids sont utili-
20 sées pour nettoyer des substrats de silicium pur ayant une faible contamination. Un autre exemple est l'utilisation de solutions d'acide citrique d'approximativement 0,5 à 2,0% en poids pour nettoyer des substrats après po-
25 lissage CMP, en particulier lorsqu'une boue de Al_2O_3 est utilisée pendant le procédé CMP. Un autre mode préféré de réalisation consiste lorsque ces mêmes solutions acides sont mélangées avec des tensioactifs dilués (en particulier des détergents acides) à aboutir à une solution de
30 nettoyage capable d'enlever les particules, les métaux et les films organiques superficiels..

Après le second récurage, le substrat 103 est alors enlevé automatiquement du poste de brossage intérieur 130 et placé à l'intérieur du poste de rinçage, 35 mise en rotation et séchage 140. Pendant le transfert de-

puis le poste de brossage intérieur 130 vers le poste de rinçage, mise en rotation et séchage, le substrat 103 est maintenu humide par des jets d'eau 132. Le poste 140 de rinçage, mise en rotation et séchage rince met en rotation et sèche le substrat. Le substrat 104 représente un substrat traité dans le poste 140 de rinçage, mise en rotation et séchage. Au niveau de ce point, la pastille a été nettoyée. Cependant, il doit être noté que le substrat peut être encore nettoyé par utilisation d'un autre système de nettoyage tel qu'un bain mégasonique, un dispositif de récurage de face unique, ou etc. Si un autre nettoyage est voulu, le processus de suppression de métaux est facilité si les substrats sont transportés et/ou stockés dans des solutions contenant de l'acide citrique.

Lorsque les étapes de rinçage, mise en rotation et séchage sont terminées, le substrat 105 est transporté depuis le poste de rinçage, mise en rotation et séchage 140 vers le poste de sortie 150 où le substrat 105 sera placé à l'intérieur d'une cassette 181. Le transfert est habituellement mis en oeuvre par un bras de robot qui lève le substrat à l'extérieur du poste 140 de rinçage, mise en rotation et séchage par ses bords et le place à l'intérieur de la cassette 181. La cassette est ensuite transférée vers un stockage ou vers un autre système de nettoyage ou de traitement.

Il sera clair pour l'homme du métier que certaines des étapes du système RDF décrites ci-dessus peuvent être mises en oeuvre dans un autre ordre ou à l'aide de solutions autres que celles présentées. Par exemple, les solutions d'hydroxyde d'ammonium et d'acide citrique utilisées dans les poste de brossage 120 et 130, respectivement, peuvent être inversées. En tant qu'autre exemple, différentes solutions, telles que de l'eau, peuvent être utilisées à la place de la solution d'hydroxyde d'ammonium. Pour d'autres exemples de solutions et d'éta-

pes de traitement se reporter aux exemples 1 à 4 décrits ci-dessous.

Il sera noté que bien que la description ci-dessus ait représenté l'utilisation de la présente invention dans un système de récurage double face, la présente invention peut être utilisée dans d'autres systèmes et processus de nettoyage. Par exemple, dans des systèmes de récurage simple face, l'étape de récurage à l'acide citrique peut être ajoutée entre l'étape de récurage à l'hydroxyde d'ammonium ou à l'eau et le cycle final de rinçage. Un autre exemple, dans des systèmes de récurage aux ultrasons et de bain mégasonique consiste à utiliser une solution d'acide citrique à la place ou en plus de l'un ou l'autre parmi la solution d'hydroxyde d'ammonium ou le récurage à l'eau. Un autre exemple, dans le procédé RCA, consiste à remplacer la solution d'hydroxyde d'ammonium par la solution d'acide citrique ou d'utiliser une étape séparée utilisant la solution d'acide citrique en association avec le procédé RCA. De plus, il sera noté que l'une quelconque des solutions d'acide citrique ou d'acide similaire peut être utilisée pour le stockage et/ou le transport des substrats pendant le processus de fabrication. Par exemple, les pastilles peuvent être stockées dans une solution d'acide citrique ou d'acide similaire après un traitement, tel qu'un traitement mécanique à l'aide de produits chimiques, transportées vers un processus de nettoyage tel qu'un processus de nettoyage décrit ci-dessus, à nouveau dans une solution d'acide citrique si on le désire, et ensuite stockées et/ou transportées dans une solution d'acide citrique avant le traitement suivant. Le stockage et le transport dans la solution d'acide citrique ou d'acide similaire aide à empêcher la contamination pendant le stockage ou le transport, ce qui est particulièrement bénéfique pour maintenir la propreté après un processus de nettoyage.

Il sera noté qu'en fonction de l'état du substrat (par exemple l'amplitude de la contamination sur la surface du substrat et quel type de contamination existe sur cette surface) et des résultats particuliers voulus (par exemple on désire enlever des particules, des métaux ou les deux) les diverses solutions, procédés et systèmes de nettoyage peuvent être utilisés selon une grande diversité de combinaisons pour produire le substrat voulu. Pour illustrer quelques types différents de systèmes et de processus dans lesquels la présente invention peut être utilisée, les exemples qui suivent sont donnés (exemples 1 à 4). Les exemples 1 à 4 ne sont pas exclusifs et sont principalement utilisés en tant qu'illustration de la présente invention et ne limitent pas la portée de celle-ci. Une ou plusieurs étapes dans un exemple quelconque peuvent être utilisées à la place ou en plus d'étapes d'un autre exemple. D'autres modifications des exemples peuvent être faites, y compris l'utilisation de concentrations différentes ou de combinaisons différentes de produits chimiques, etc.

Exemple 1

Dans un système de récurage double face standard, un indexage d'humidité envoyée est utilisé pour modifier l'état de surface des substrats d'hydrophobe en hydrophile. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage extérieur où les substrats sont récurés dans une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) pour enlever la contamination générale particulière. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats sont récurés dans une solution d'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

Exemple 2

Dans un système de récurage double face standard, un indexage d'humidité envoyée est utilisé pour modifier l'état de surface des substrats d'hydrophobe en hydrophile. Afin de réduire l'amplitude de la contamination métallique associée habituellement à ce procédé, une solution d'acide citrique est ajoutée au début de ce procédé. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage extérieur où les substrats sont récurés dans de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) pour enlever la contamination particulaire générale. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats sont récurés une seconde fois dans une solution d'acide citrique pour enlever la contamination métallique supplémentaire. Les substrats peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

Exemple 3

Cet exemple concerne les substrats épitaxiaux de silicium utilisant des solutions d'acide citrique d'approximativement 0,1 à 0,3% en poids dans un système de récurage double face où l'indexage d'humidité envoyée a été remplacé par un bain mégasonique. L'état de surface des substrats est modifié d'hydrophobe en hydrophile et la contamination est enlevée dans le bain mégasonique. En fonction du type de contamination que l'on désire enlever, on peut utiliser diverses solutions dans le bain mégasonique, telles que $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ (solution SC-1 du procédé RCA) pour enlever la contamination par film, $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ pour enlever la contamination particulaire générale, $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ avec de l'acide citrique pour enlever la contamination par film et la contamination métallique ou juste de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats sont ensuite transférés depuis le bain mégasonique vers le poste de brossage extérieur où les substrats peuvent être récurés

dans NH_4OH pour enlever la contamination particulaire générale, NH_4OH avec de l'acide citrique (à un niveau de pH d'approximativement 8 à 11) pour enlever la contamination particulaire générale et la contamination métallique, 5 juste de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique, ou juste de l'eau. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats sont récurés dans une solution d'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats 10 peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

Exemple 4

Cet exemple concerne les substrats après CMP utilisant des solutions d'acide citrique d'approximativement 0,5 à 2,0% en poids, dans un système de récurage 15 double face où l'indexage d'humidité envoyée a été remplacé par un bain mégasonique. L'état de surface des substrats est modifié d'hydrophobe en hydrophile et la contamination est enlevée dans le bain mégasonique. En 20 fonction du type de contamination que l'on désire enlever, on utilise diverses solutions dans le bain mégasonique, tel que $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ (solution SC-1 de RCA) pour enlever la contamination par film, du NH_4OH dilué pour enlever la contamination particulaire générale, du NH_4OH 25 avec de l'acide citrique pour enlever la contamination particulaire générale et la contamination métallique, ou juste de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats sont ensuite transférés du bain mégasonique vers le poste de brossage extérieur où les 30 substrats peuvent être récurés dans NH_4OH pour enlever la contamination particulaire générale, ou dans de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats peuvent être récurés dans 35 une solution d'acide citrique pour enlever la contamina-

tion métallique ou juste de l'eau. Les substrats peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

Ainsi, un procédé de suppression de métaux dans un dispositif de récurage a été décrit. Bien que des modes spécifiques de réalisation, y compris un équipement
5 spécifique, des étapes de traitement, des paramètres de traitement, des matériaux, des solutions spécifiques etc. aient été décrits, diverses modifications des modes de réalisation décrits apparaîtront à l'homme du métier à la
10 lecture de la présente description. Par conséquent, il doit être compris que de tels modes de réalisation sont simplement représentatifs de l'invention dans son sens large et non pas restrictif et que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation spécifiques
15 représentés et décrits.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un substrat consistant à:

fournir un substrat,

5 immerger ledit substrat dans une solution comportant un mélange d'acide et de peroxyde d'hydrogène, ajuster ladite solution à un niveau de pH d'approximativement 6,5 à 14.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide est choisi parmi le groupe constitué de l'acide citrique et du citrate di-ammonique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit niveau de pH est ajusté en ajoutant une composition basique.

15 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite composition basique est choisie parmi le groupe constitué d'hydroxyde d'ammonium, de la choline, et de l'hydroxyde de tétraméthyle ammonium.

5. Procédé de traitement d'un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste à:

fournir un substrat,

immerger ledit substrat dans une solution comportant une solution d'acide et de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle ledit acide est choisi parmi le groupe
25 constitué de l'acide citrique et du citrate di-ammonique, ajuster ladite solution à un niveau de pH d'approximativement 6,5 à 14, ledit niveau de pH étant ajusté en ajoutant une composition basique, et ladite composition basique étant choisie dans le groupe constitué de:
30 hydroxyde d'ammonium, choline, et hydroxyde de tétraméthyle ammonium.

6. Procédé pour réduire simultanément les métaux superficiels et les particules générales dans un dispositif de récurage, caractérisé en ce qu'il consiste
35 à:

substrat,
 substrat dans un dispositif de ré-
 substrat, et
 solution acide dans ledit disposi-
 le récurage dudit substrat.
 la revendication 6, caractéri-
 ion acide est constituée de ci-
 réduire simultanément les mé-
 particules générales dans un
 pastille, caractérisé en ce
 rat,
 substrat dans un dispositif de ré-
 substrat, et
 solution acide audit dispositif de
 ledit substrat, ladite solution
 citrate d'ammonium.
 enlever les contaminants métal-
 surfaces d'un substrat dans un
 aractérisé en ce qu'il consiste
 rat,
 substrat mouillé après polis-
 l de silicium, et avant récu-
 rat dans un dispositif de ré-
 substrat dans une solution de ré-
 tion constituée d'acide citri-
 écurage tout en récurant ledit

ledit substrat mouillé après polis-
 je,
 it substrat dans un dispositif de ré-
 sdités pastilles dans une solution de
 des tensioactifs dilués et un réac-
 é selon la revendication 13, caracté-
 lits tensioactifs dilués sont consti-
 cides.
 é selon la revendication 13, caracté-
 t réactif est choisi parmi le groupe
 itrique, l'acide oxalique, et d'un mé-
 cide citrique et d'acide oxalique.
 é selon la revendication 13, caracté-
 ite solution de récurage contenant le-
 veau de pH situé dans la plage de 1,6
 éé pour enlever des particules, des
 s organiques superficiels après polis-
 'aide de produit chimique, caractérisé
 e à:
 in substrat,
 it substrat,
 r ledit substrat mouillé après polis-
 rage,
 edit substrat dans un dispositif de ré-
 lesdites pastilles dans une solution de
 e de tensioactif dilué et d'un réactif,
 quel lesdits tensioactifs dilués sont
 argents acides,
 quel ledit réactif est choisi parmi le
 de l'acide citrique, de l'acide oxali-

fournir un substrat,
 placer ledit substrat dans un dispositif de ré-
 curage,

5 récurer ledit substrat, et
 ajouter une solution acide dans ledit disposi-
 tif de récurage pendant le récurage dudit substrat.

7. Procédé selon la revendication 6, caractéri-
 sé en ce que ladite solution acide est constituée de ci-
 trate d'ammonium.

10 8. Procédé pour réduire simultanément les mé-
 taux superficiels et les particules générales dans un
 dispositif de récurage de pastille, caractérisé en ce
 qu'il consiste à:

 fournir un substrat,
 15 placer ledit substrat dans un dispositif de ré-
 curage,
 récurer ledit substrat, et
 ajouter une solution acide audit dispositif de
 récurage tout en récurant ledit substrat, ladite solution
 20 acide étant constituée de citrate d'ammonium.

9. Procédé pour enlever les contaminants métal-
 liques superficiels des surfaces d'un substrat dans un
 dispositif de récurage, caractérisé en ce qu'il consiste
 à:

25 fournir un substrat,
 maintenir ledit substrat mouillé après polis-
 sage, après dépôt épitaxial de silicium, et avant récu-
 rage,

 placer ledit substrat dans un dispositif de ré-
 30 curage,
 récurer ledit substrat dans une solution de ré-
 curage,

 ajouter une solution constituée d'acide citri-
 que à ladite solution de récurage tout en récurant ledit
 35 substrat.

et

re-
agepôt
de
stetre
ditté-
po-té-
eau
0 àté-
sie
ide

et

pôt
de

iste

atre
udit

dans lequel ledit potentiel zêta est une répulsion positif à positif,

dans lequel une solution de nettoyage établit ledit potentiel zêta,

5 dans lequel ladite solution de nettoyage a un niveau de pH situé dans la plage allant approximativement de 0 à 2,8, et

dans lequel ladite solution de nettoyage est choisie parmi le groupe constitué de: l'acide citrique, l'acide oxalique, et d'un mélange à la fois d'acide citrique et d'acide oxalique.

10 23. Procédé de traitement d'un substrat caractérisé en ce qu'il consiste à:

traiter un substrat dans une première opération de traitement,

15 maintenir ledit substrat dans une solution comportant un acide, et

traiter ledit substrat dans une seconde opération de traitement.

20 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit acide est choisi parmi le groupe constitué de: l'acide citrique, le citrate d'ammonium et l'acide oxalique.

25 25. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que ladite première opération de traitement est constituée d'une opération de récurage.

FIGURE 1a

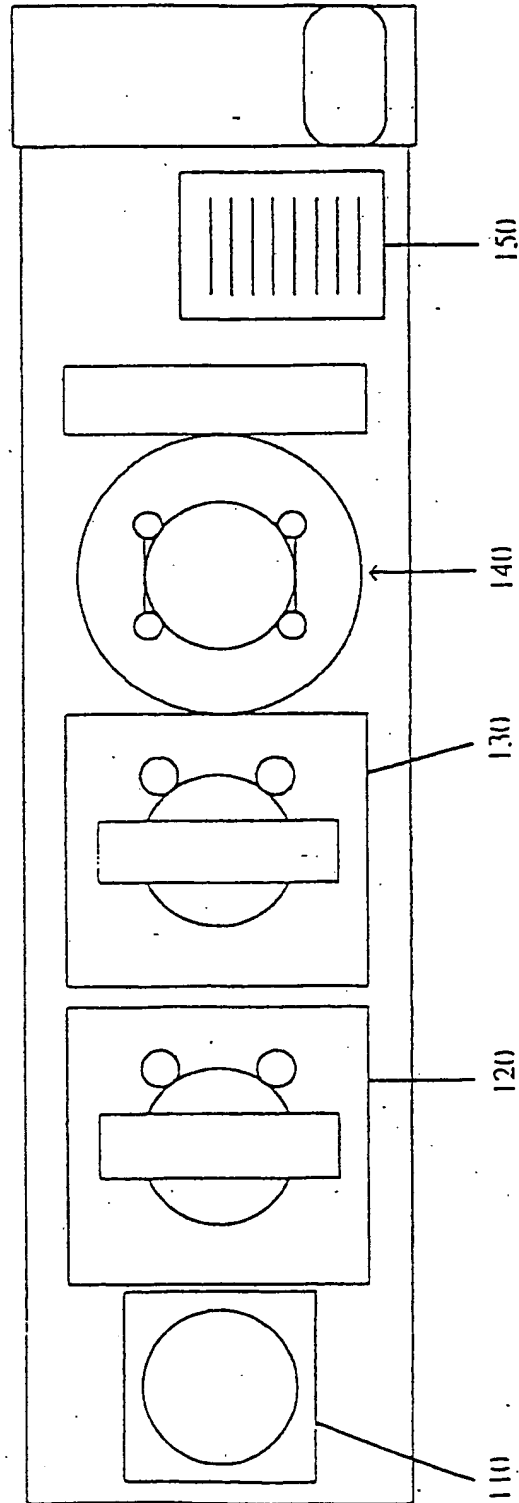
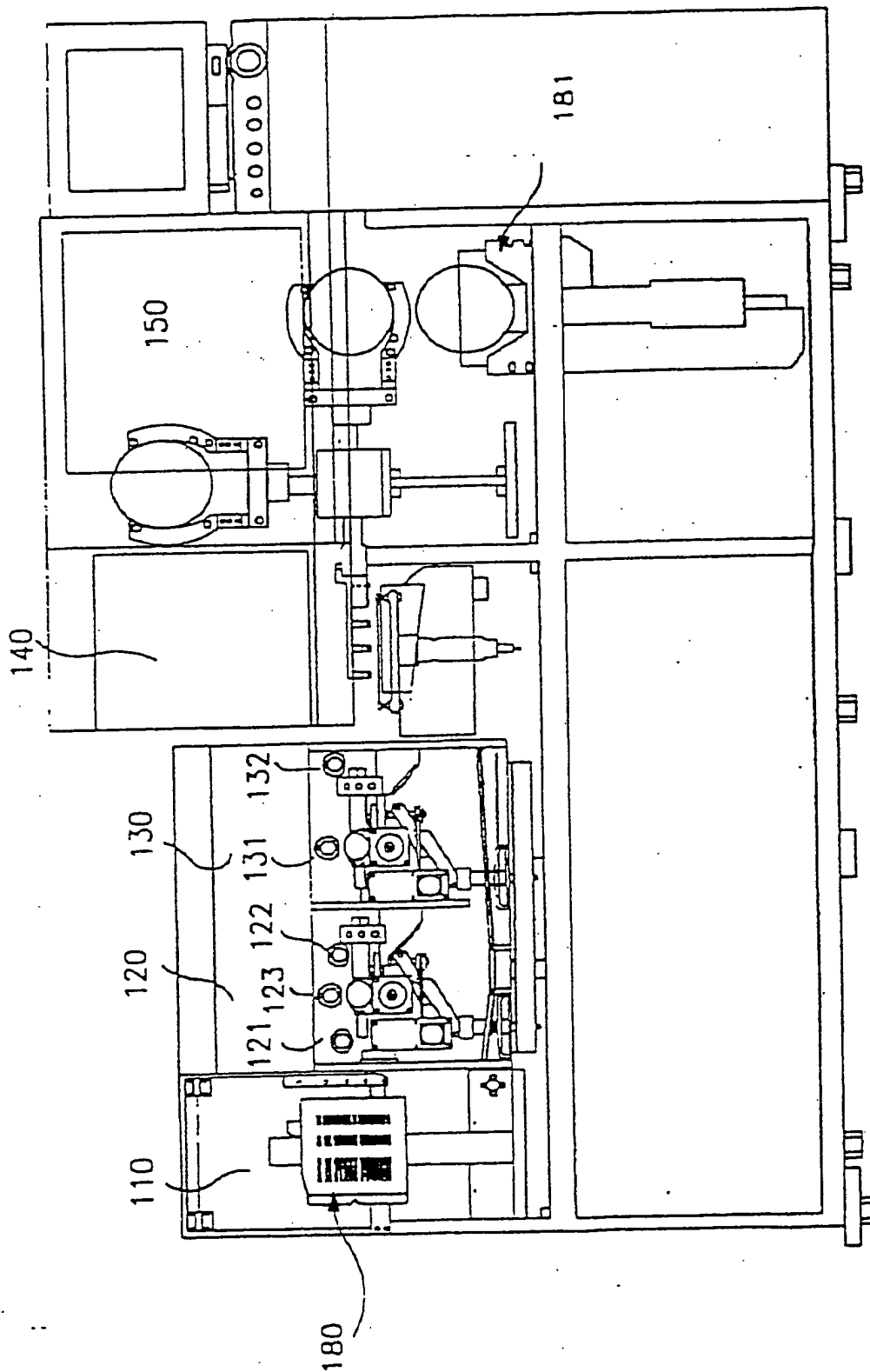


FIGURE 1b



French Republic, National Institute of Industrial Property
[(intellectual property office)], Paris

Pub. no.: 2,722,511
App. no.: 9508510

Int.Cl.:(series illegible):
C 23 G 1/14, 1/02
B 08 B 7/04
H 01 L 21/02.

PATENT APPLICATION

Application date: Jul 13, 1995
Priority: Jul 15, 1994 US 275,532

- (43) Laying-open date of Application:
Jan 19, 1996 (Bulletin 96/03)
- (56) Documents cited in Preliminary Search Report:
(Not determined as of date of publication of the
Application)
- (60) Reference to other French ("national") documents:
[none stated]
- (71) Applicant: Ontrak Systems Inc. (US)
- (72) Inventor: Wilbur C. Krusell
- (73) Holder(s): [none stated]
- (74) Representative: Reginbeau

Title: Method of removing metals in an apparatus for cleaning
a substrate.

2,722,511 A1

ABSTRACT

The invention relates to a method of removing metallic contaminants in a process for cleaning a substrate, which cleaning may be, in particular, by wiping, brushing, ultrasonic, megasonic, or other means. The invention may replace other systems for cleaning a substrate or may be used in association with such other systems. According to the invention, a citric acid solution is added to a liquid medium in a system for cleaning a substrate which substrate may be, in particular, a semiconductor. A description of application of the method with an apparatus for double-surface cleaning of a substrate is provided.

-- Page 1 --

The invention relates to methods of treating a substrate, particularly a method of removing metallic contaminants during a cleaning treatment applied to, e.g., semiconductor wafers.

In fabrication of semiconductor devices, the surface of the semiconductor wafer needs to be cleaned to remove contaminants. If the contaminants are not removed, they can [adversely] affect the performance of the device and can give rise to premature failure of the device.

In general there are two types of contamination on wafers -- particulate and film. Particulate contamination consists of particles of material of various types, having readily definable boundaries, which particles are present on the surface of the wafer. The particulate material may be, e.g., silicon powder, dust introduced from the atmosphere, particles of plastic material, or silicate particles. Film contamination comprises films comprised of foreign matter disposed on the surface(s) of the wafer. The film material may comprise, e.g.: metal, photoresist residue, or solvent residue. Films present the additional hazard that if they disintegrate they may release metal particles from [(and back onto)] the surface, for example.

There are a plurality of cleaning processes which have been devised to reduce and suppress the said two types of contamination of wafers. In general, contamination in film form can be removed by chemical cleaning treatments, and particulate contamination can be removed by ultrasonic cleaning treatments,

or cleaning involving both pressurized spraying and mechanical cleaning (e.g. wiping, brushing, or the like).

The currently favored method of chemical cleaning is the so-called RCA method. The RCA method is

-- Page 2 --

used for cleaning bare silicon, or for cleaning silicon wafers on which the only [contaminant] consists of thermally produced oxides. The method has six steps. First, the wafer undergoes preliminary cleaning. It is immersed in a mixture of sulfuric acid and an oxidant (e.g. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$), which removes photoresist agents present on the wafer. Frequently, even if the photoresist agents have been previously removed (e.g. by physical means), the wafer is immersed in the described mixture of sulfuric acid and oxidant to prepare the wafer surface for the next step of the process. After the said mixture has been [largely] removed from the wafers, they are rinsed in deionized filtered water at a temperature of 13-23 °C. Deionized filtered water is also used for all other rinsing steps in the RCA method.

In the second step of the RCA method, the residual organic contaminants, and certain metals, are removed (partially or completely). A fresh mixture of water, ammonium hydroxide, and hydrogen peroxide ($\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2$, ratio 5:1:1 by volume [sic]) is prepared and is heated to c. 75-80 °C. The wafers are then immersed in this solution for c. 10-15 min, with the temperature maintained at c. 80 °C. The wafers are then rinsed c. 1 min in the deionized water.

If the wafer bears a film of silicon dioxide which has been thermally produced, which film does not completely cover the wafer, the third step of the RCA method consists of peeling or stripping away the aqueous (i.e. hydrated) oxide film formed in the second step. The wafers are immersed in a mixture of hydrofluoric acid and water ($\text{HF-H}_2\text{O}$, ratio 1:10 by volume [sic]). After the immersion in the hydrofluoric acid [solution], the wafers are rinsed, but only for 20-30 sec. This brief rinsing minimizes the fresh production of oxide.

-- Page 3 --

The fourth step of the RCA method is desorption of the residual atomic [sic] and ionic contaminants. A fresh mixture of water, hydrochloric acid, and hydrogen peroxide ($\text{H}_2\text{O} / \text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$, ratio 6:1:1 by volume) is prepared and is heated to c. 75-80 °C. The wafers are immersed in the solution for 10-15 min, followed by rinsing in deionized water.

Steps 5 and 6 consist of drying and storing the wafers. It should be noted that during and between all of the steps prior to drying the wafers are kept moist.

The RCA method is widely employed, but has certain drawbacks. One such drawback is that the vapors of ammonia and hydrochloric acid form a fume comprised of ammonium chloride (NH_4Cl) when they are mixed. Thus the solutions from step 2 and step 4 must be kept apart (i.e. under separate fume hoods), in order to avoid contamination of the wafers by colloidal NH_4Cl particles. A second drawback of the RCA method is that the

cleaning solution in step 2 must be carefully monitored to avoid depletion of the H_2O_2 , because in the absence of H_2O_2 the NH_4OH will chemically attack the silicon. As an example of the hazard, the H_2O_2 will be critically depleted if the temperature of the solution is allowed to rise above $80^\circ C$, which is the point at which H_2O_2 begins to decompose rapidly. As another example, if one allows impurities to accumulate in the solution, they too can accelerate the decomposition of the H_2O_2 . A third drawback of the RCA method is that the substrate is rinsed with deionized water at the end of practically every process step, resulting overall in consumption of a large amount of

-- Page 4 --

water. A fourth drawback of the RCA method is that additional metallic contaminants tend to be deposited on the surface of the wafers during the process itself, due to the action of the ammonium hydroxide.

The RCA method can be improved by using centrifugal spray cleaning in place of immersion in the various solutions. This spray treatment involves a sequence of fine sprays of the rinsing solution[s] and highly purified water, respectively, to wet the wafers, which wafers are enclosed in a nitrogen-purged chamber. The use of centrifugal spray cleaning in place of cleaning by immersion in solutions has several advantages; e.g., the amounts of chemical components and deionized water consumed are less (by at least $2/3$), and the surfaces of the wafers are continuously exposed to fresh reactant solution. A further advantage of

centrifugal spray cleaning is that, since one avoids the need to transfer the wafers from one solution to another, the system is more easily automated, and the process environment can be better controlled.

Ultrasonic cleaning may be used to remove insoluble particulate contamination. In ultrasonic cleaning, the wafers are immersed in a suitable liquid medium, to which an acoustic driving force is applied at an ultrasonic frequency in the range 20-50 KHz. Under the influence of the ultrasonic agitation, which gives rise to cavitation, microscopic bubbles are rapidly formed and absorbed in the liquid medium, thereby producing shock waves which impact the surfaces of the wafer. These shock waves displace and disaggregate the particulate matter. An advancement over ultrasonic cleaning is provided by the "megasonic bath", which

-- Page 5 --

operates under the same principle as ultrasonic cleaning but using acoustic-type waves of higher frequency, viz. c. 850 kHz. A megasonic bath may be operated with the same solutions as are used in the process of chemical removal of films (RCA method or similar methods). The use of RCA solutions in a megasonic bath allows one to simultaneously

- chemically remove and desorb contaminants and
- remove particulate.

In common with all of the [known] cleaning treatments, ultrasonic cleaning and megasonic bath cleaning are attended by

certain drawbacks. A first drawback is the need to ensure that the shock waves do not serve to undesirably transport the [contaminating] particles and redeposit them on the surface of the wafer after they are detached and are carried away in the liquid medium. The remedy currently employed is to remove the particles by means of an overflow or a filter. A second drawback associated with ultrasonic cleaning and megasonic baths is that a film which is integral to the substrate itself can be broken mechanically as a result of the ultrasonic force applied during the cleaning cycle. This will often result in complete loss of the desirable film in certain regions, or even over the entire extent of said film. A third drawback of ultrasonic cleaning and megasonic baths is that as much or more metal can be deposited on the surface of the substrate as/than is removed, if the liquid medium contains ammonium hydroxide.

Another method of removing insoluble particulate contamination comprises a combination of high-pressure spraying and brush cleaning (brushing process). There are two types of brushing for silicon wafers: single-sided and double-sided (brushing both sides of the wafer simultaneously). The essential operations

-- Page 6 --

are practically identical. During the cleaning, a brush is rotated along the surface of the wafer. The brush does not actually touch the wafer but aquaplanes over the surface. The brush (or brushes) impel(s) solvents present in the cleaning

apparatus; the movement of the solvents causes the particles to be displaced. Brushing is nearly always accompanied by the use of pressurized sprays (or jets). In a high-pressure spray (pressure c. 13.6-20.7 MPa), the deionized water is broken up into small droplets (atomized) which are directed across the surface of the wafer, where they remove particles displaced by the brush(es) and any residual particles which originate from (or by the action of) the brush(es).

The unsolved problem associated with all of the abovementioned methods of cleaning wafers is that no known method successfully removes metals from the wafer surface. The RCA method, because it uses ammonium hydroxide, tends to add a greater amount of metals to the wafer surface than it removes. If the solvent used in the cleaning apparatus contains ammonium hydroxide, the same phenomenon occurs when cleaning is performed by the ultrasonic or megasonic bath method, or by a brushing process. Another problem common to the ultrasonic, megasonic, and brushing methods is that they do not remove metals unless the metals are present in the form of particles; further, even metal particles which are removed tend to be redeposited [to some extent] back onto the wafer surface.

Therefore there is a need for a method of removing metallic contaminants from surfaces of a wafer, either to replace existing methods for cleaning wafers or to be used in association with such other methods, for the various types of contaminants.

-- Page 7 --

The method according to the present invention is a method of removing [contaminating] metals from a surface of a substrate, which method may replace other systems for cleaning a substrate or may be used in association with such other systems.

According to the inventive method, a contaminated substrate is placed in a cleaning apparatus for semiconductor wafers wherein the substrate is then cleaned in a liquid medium. A solution of an acid is added to the liquid medium in the cleaning apparatus, to facilitate removal of metallic contaminants from the surface of the substrate.

Additional characteristics and advantages of the invention will be apparent from the following detailed description, supplied solely for purposes of example and with reference to the accompanying drawings.

Fig. 1a is a plan view of the general configuration of an embodiment of a double-surface cleaning system (DSCS);

Fig. 1b [lit., "1"] is a [longitudinal] cross-section of the DSCS of Fig. 1a;

Fig. 1c is a schematic illustrating the operation of the DSCS of Fig. 1b; and

Fig. 2 is a process flow chart for the general steps carried out at each of the operating stations in the DSCS according to Figs. 1a, 1b, and 1c.

In the following description, numerous details will be specified, such as the treatment stages, treatment parameters, materials, specific solutions, etc., for the purpose of

furthering the complete understanding of the invention. However, it will be well appreciated by persons skilled in the art that such details are not

-- Page 8 --

necessary to enable implementation of the invention. In some cases, descriptions of well known treatment steps and materials have been omitted for the sake of clarity in setting forth the invention.

Numerous processes wherein a substrate is cleaned are candidates for application of the invention. A reference herein to the cleaning of a "wafer" or a "substrate" by the methods and apparatus according to the invention may refer to cleaning of:

- any substrate of similar shape, i.e. generally flat;
- a substrate which is an uncoated (so-called "pure") semiconductor which may or may not contain a dopant;
- a semiconductor substrate having epitaxial layers;
- a semiconductor substrate having one or more layers, e.g. comprising semiconductor devices, at some step of the treatment;
- other types of substrates having one or more semiconductor layers, such as:
 - substrates having semiconductor devices over an insulator; or
 - substrates intended to support or interact with other apparatuses and devices. e.g., circuit boards, multicomponent modules, etc.

In the interest of clarity and avoidance of irrelevant detail, the description hereinbelow will be of a generalized but preferred embodiment of a system and process for cleaning of a wafer (which wafer is of a generalized type).

The inventive method may replace other methods of cleaning a substrate or may be used in association with such other methods. Basic solutions (of pH c. 7-14) are used in the method for cleaning semiconductors, to aid in removing particulate matter

-- Page 9 --

and films from the surface of the wafer. In general, prior art cleaning methods use only basic solutions, which are capable [only] of removing particulate and films which particulate and films do not contain metals. According to the invention, an acid solution and a basic solution are used, which come into equilibrium, yielding a solution which simultaneously removes metal-containing and non-metal-containing particulate and films. In general, the acid solutions used according to the invention are comprised of (or utilize) citric acid solutions, alone or in conjunction with other reactive materials (chelators or pH modifiers), to ensure removal of contaminants, including metal-containing contaminants, from a wafer. Further, the inventive method assists in preventing redeposition of metal-containing particles which have been previously removed or which are generated in the cleaning system itself.

The invention comprises the use of citric acid solutions, and other acidic solutions having similar properties, in cleaning

operations on semiconductor wafers. The underlying general concept behind using citric acid in the invention is that citric acid has chelation and zeta-potential properties which make it useful in reducing the amount of [contaminating] metals at the surface of a semiconductor substrate and in avoiding redeposition of [such] metals onto the substrate surface once they have been removed. The chelating characteristics of citric acid enable formation of compounds involving citric acid and metals (so-called "complexes"), thereby reducing the amount of [said] metals at the surface of the substrate. The zeta-potential characteristics of citric acid give rise to a positive-positive zeta potential between the surface of the substrate and any metal-containing particle, such that the substrate surface and the particle mutually repel. This prevents the particle from being redeposited onto the

-- Page 10 --

substrate surface. It will be evident to one skilled in the art that other acidic solutions having properties similar to those of citric acid may be used instead of or in conjunction with citric acid; e.g., [solutions of] oxalic acid and/or diammonium citrate.

During the treatment of a semiconductor, and during the cleaning of a semiconductor wafer, the substrate picks up contaminants. There are generally two types of contaminants: particles and films. The invention is particularly useful in suppressing contaminants in the form of metal-containing (or metallic) particules and films. It will be clear to one skilled

in the art that the inventive method can also generally remove other contaminants, e.g. silicon [sic -- (a metal itself but as such not necessarily per se a contaminant)], plastics, and silicate particles.

There are a number of [known] methods for removing contaminants from substrate surfaces, e.g.:

- the RCA process;
- ultrasonic cleaning;
- megasonic bath cleaning; and
- brush cleaning, in combination with high-pressure spraying (brushing process).

Various embodiments of systems may be employed to implement each of these enumerated methods; e.g., brush cleaning may be realized with one-sided brushing or double-sided brushing (whereby with double-sided brushing both faces of the generally planar substrate are brushed generally simultaneously, and with single-sided brushing only one face is brushed in a given operation). All of the methods have in common the drawback of accumulation of metallic contaminants on the substrate.

When a substrate is immersed in a cleaning or rinsing solution, the substrate may pick up aluminum (Al) and zinc (Zn)

-- Page 11 --

which originate in plastic materials employed in the cleaning system. Also, if the cleaning system employs a solution containing ammonium hydroxide (NH_4OH), the NH_4OH solution may give rise to deposition of additional metallic contaminants such

as aluminum (Al), zinc (Zn), calcium (Ca), and magnesium (Mg). Some cleaning methods may result in more metallic contamination than others. E.g., cleaning methods using cleaning apparatus having a wiping or brushing action (or ultrasound scrubbing) tend to cause greater contamination of the substrate by alkali metals [sic] than do methods not employing such apparatus. Alkali metal contaminants come from numerous sources, e.g. plastic materials used in the cleaning system or in the brushes or wipers themselves. To summarize: The invention is useful for removing metallic contaminants deposited during treatment of semiconductor wafers and for removing [and preventing] metallic contamination from cleaning processes themselves.

The invention will be described with reference to certain exemplary embodiments (not limiting the scope of the invention) of a double-surface cleaning method. Fig. 1a is a plan view of a schematic of the general configuration of a double-surface cleaning system (DSCS/RDF) wherein the cleaning apparatus has a plurality of operating stations, each of which stations represents one or more steps of the process of cleaning the substrate. The contaminated substrates are introduced at one end of the system and the decontaminated (or less-contaminated) substrates exit at the other end. An example of such a system is the

-- Page 12 --

"DSS-200" DSCS offered by On Track Systems, Inc., of Milpitas, California.

Fig. 1b is a lateral view [, in cross section,] of a DSCS, and Fig. 1c is a schematic illustrating the operation of said DSCS. Fig. 2 is a process flow chart for the general steps carried out at each of the operating stations in the DSCS according to the invention. Customarily, contaminated substrates 100 are sent through the cleaning system after undergoing chemical-mechanical polishing (CMP/PMC), or from a wet-storage apparatus. At the beginning of the cleaning process the contaminated substrates 100 are loaded into the interior of a box-shaped holding device ("cassette") 180 designed for wafers, and the holding device 180 is then disposed in the station 110 for adjustment of the initial wettability and wetness [of the surface].

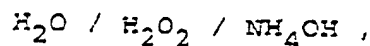
In said station 110, the condition of the surface of the substrate 100 is changed from hydrophobic to hydrophilic. The use of the present invention in this step means that the surface condition of the substrate can be modified without the metallic contamination of the surface which usually occurs in this step. To accomplish this, the substrates 100 are immersed in a solution of citric acid and hydrogen peroxide having pH adjusted to c. 6.5-14. It will be apparent to one skilled in the art that the citric acid may be replaced by other acids having similar characteristics to those of citric acid, e.g. diammonium citrate. The pH of the solution of citric acid and hydrogen peroxide is adjusted by adding a basic compound. According to a presently preferred embodiment, this compound is ammonium hydroxide.

However, one skilled in the art will readily conceive of the use of other basic compounds, such as choline,

-- Page 13 --

t-butyl alcohol ("tetramethyl hydroxide"), or combinations of any of these. According to a preferred embodiment, the surface condition of a silicon substrate is [successfully] modified from hydrophobic to hydrophilic after c. 15-30 sec in a solution comprised of:

-- water, hydrogen peroxide, and ammonium hydroxide:

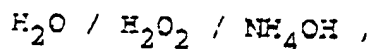


in the ratio by volume 20:1:0.09; and

-- citric acid in a concentration of c. 0.57 wt.%.
[Translator's note: The practicality of measuring pure H_2O_2 and pure NH_4OH by volume is not addressed.]

According to another preferred embodiment, the surface condition of a silicon substrate is [successfully] modified from hydrophobic to hydrophilic after c. 15-30 sec in a solution comprised of:

-- water, hydrogen peroxide, and ammonium hydroxide:



in the ratio by volume 10:1:0.08; and

-- citric acid in a concentration of c. 1.0 wt.%.
Note that according to the preferred embodiments described above the hydrogen peroxide and ammonium hydroxide represent 28% to 30% of the reagents of the concentrate [sic -- i.e. 28-30 wt.% of the reactive components of the reagent solution]. After the

condition of the surface of the substrates 100 has been modified to be hydrophilic, the substrates 100 are automatically removed from the holding device 180 and are introduced one at a time into the "exterior" [(initial)] brushing station 120.

In "exterior" brushing station 120, the substrate 101 is treated in a first cleaning operation. Water jets (121, 122) serve to keep the substrate wet during [said] first cleaning. The substrate 101 is irrigated by (enveloped in) a solution of NH_4OH via a system 123 for supplying chemical agents, which may have a variety of means of applying said solution to the substrate 101. According to the [well known] prior art, the chemical agent is sprayed vigorously at the surface of the substrate. According to a more recent method, the chemical agent(s) is/are supplied directly to the brushes 124 [(see corrected Fig. 1c)], which brushes apply the agent(s) to the surface

-- Page 14 --

of the substrate. (See the patent application entitled "Drip chemical delivery and apparatus," by Wilbur C. Krusell et al., filed on the same date as the present Application and assigned to the assignee of the present Application.

The concentration of the solution of ammonium hydroxide varies with the type of substrate being cleaned. Examples of particular substrates and corresponding concentrations are:

-- hydrophilic silicon ("pure" or epitaxial):

66 wt.% NH_4OH solution;

-- polished ILD oxide films: 2.0 wt.% NH_4OH .

Typically, NH_4OH solutions are formulated on a weight basis and are monitored and controlled by [measuring their] pH. In general, for the examples given above:

-- a 66 wt.% NH_4OH solution has pH c. 11.2; and

-- a 2 wt.% NH_4OH solution has pH c. 11.8.

It is known in the art that in a stable thermal environment these pH levels can be [readily] controlled to a range of ± 0.1 pH unit. The ammonium hydroxide solution may also contain other substances, e.g. surfactants (neutral or alkaline, (so-called) nonionic or ionic). For applications at very high pH (c. 12-13) the ammonium hydroxide solution may have added to it t-butyl alcohol, sodium hydroxide (NaOH), and[/or] potassium hydroxide (KOH).

As described hereinabove, the ammonium hydroxide solution and the brushing itself will remove general contaminants, but they tend to actually add metallic contaminants to the substrate surface. Thus, further cleaning may be resorted to remove the added metallic contaminants.

-- Page 15 --

The cleaned substrate 102 is then removed automatically from the "exterior" brushing station 120 and placed in the "interior" ((secondary)) brushing station 130. During the transfer from one brushing station to the next, the substrate 102 is kept wetted via water jets 122. In the "interior" brushing station 130 the substrate 102 is treated by means of a second cleaning. The

substrate 102 is coated with a solution of citric acid via a system 131 for supplying chemical agents. As in the prior cleaning step, the system 131 for supplying chemical agents may apply the citric acid solution directly by fine spraying at the surface of the substrate (prior art method), or may apply said solution to the brushes 134 which in turn will apply the solution to the surface of the substrate (new method referenced supra).

Not only do the concentration and pH of the acid solution vary with the type of substrate cleaned (as is the case with the ammonium hydroxide solution as well), but also the type of acid employed varies with the type of substrate being cleaned. A number of examples (preferred embodiments) of these relationships are described infra. It is emphasized that these are offered solely as examples and do not limit the scope of the invention. Various modifications of the invention which give an equivalent result will be apparent to one skilled in the art.

According to one preferred embodiment, an alkaline solution comprised of ammonium citrate may be used to clean specific types of substrate; in particular (not an exhaustive list), substrates comprising:

- "pure" (uncoated) silicon;
- epitaxial silicon;
- CVD oxides [(chemical vapor deposition)] grown thermally (doped or non-doped); and
- PVD oxides [(physical vapor deposition)]

-- Page 16 --

grown thermally (doped or non-doped).

The thermally grown oxides may be cleaned after deposition, and/or after mechanical polishing using a chemical agent (in the polishing process) [(CMP)].

A second preferred embodiment of the inventive method employs a solution of citric acid of c. 0.05-10.0 wt.% for cleaning the substrate surfaces.

Another preferred embodiment is employed for reducing the level of metallic contamination after metallic polishing using a chemical agent (CMP), such as the contamination left behind by polishing pastes or the like containing aluminum oxide or cerium oxide, or mixtures of such pastes with pastes comprising vaporized silica or standard colloidal compositions. According to this embodiment, solutions of citric acid or oxalic acid are used, along with mixed solutions of the two reagents [(the citric acid or ammonium citrate, and the H_2O_2)], [said mixed solutions] having pHs of c. 1.6-2.8. E.g., for cleaning substrates comprising "pure" (uncoated) silicon having low contamination levels, citric acid solutions of concentration c. 0.1-0.3 wt.% are used; and, e.g., for cleaning substrates after CMP, particularly where an Al_2O_3 paste is used in the CMP process, c. 0.5-2.0 wt.% citric acid solutions are used. According to another preferred embodiment, the same acid solutions are mixed with dilute surfactants (particularly, acidic detergents), to provide a cleaning solution capable of removing particulate, metals, and organic films from the [substrate] surface.

After the second cleaning [step], the substrate 103 [sic -- i.e. 102] is automatically removed from the "internal" brushing station 130 and introduced into the rinsing/spinning/drying station 140. During the transfer

-- Page 17 --

from the "internal" brushing station 130 to the rinsing/spinning/drying station 140, the substrate 103 is kept wetted via water jets 132. At the rinsing/spinning/drying station 140, the substrate is rinsed, [dewatered by] spinning, and dried. At this point, the wafer has been cleaned and rinsed; however, it may subsequently be subjected to further cleaning in additional cleaning systems, e.g. a megasonic bath, a single-surface cleaning apparatus which cleans with the aid of a wiping or brushing action, etc. If additional cleaning is desired [following exit from said stage 140], the reduction and suppression of metal [contamination] is facilitated if the substrates are transported and/or stored in solutions containing citric acid.

Following the rinsing, spinning, and drying steps, the substrate 105 is transported from the rinsing/spinning/drying station 140 to the exit station 150 where the substrate 105 is inserted into a special holding device ("cassette") 181. Customarily, this transfer is effected by a robotic arm which engages the substrate at the edge region of said substrate, raises it out of the rinsing/spinning/drying station 140, and inserts it in the holding device 181. The holding device 181 is

then sent to storage or to another cleaning or treatment system.

It will be obvious to one skilled in the art that one may change the sequence of certain of the steps in the above-described double-surface cleaning system (DSCS), and one may employ solutions other than those mentioned. E.g., the solutions of ammonium hydroxide and citric acid used in the brushing stations 120 and 130, respectively, may be reversed. As another example, different media other than ammonium hydroxide solution, e.g. water (without NH_4OH), may be used. Other examples of solutions and

-- Page 18 --

treatment steps are indicated in Examples 1-4 described infra.

Whereas the above description involves application of the invention to a DSCS, the invention is applicable to other cleaning systems and processes. E.g., in a single-surface cleaning system (SSCS), a [lit., "the"] stage of cleaning in the presence of citric acid may be added between the stage of cleaning in the presence of ammonium hydroxide (or water) and the final rinsing cycle [(rinsing/spinning/drying)]. As another example, in an ultrasonic or megasonic bath cleaning system, citric acid may be used instead of or in addition to

-- an ammonium hydroxide solution or

-- cleaning with the aid of water.

As a third example, in the RCA process one may replace the ammonium hydroxide solution by a citric acid solution, or one may employ a separate step using citric acid solution, in the

[essential] RCA process. Further, one may employ a citric acid solution or a solution of a similar acid for storage and/or transport of substrates during their fabrication. E.g., wafers may be stored in a citric acid solution or a solution of a similar acid:

- after said wafers undergo a treatment, e.g. a mechanical treatment effected with the aid of a chemical agent; and/or

- for transportation of said wafers to a cleaning process such as the above-described cleaning process (which may employ a different citric acid solution); and/or

- for transportation and/or storage after said process and possibly prior to yet another treatment.

The use of a citric acid solution or a solution of a similar acid for such transportation and/or storage helps to prevent contamination during the transportation and/or storage, which is particularly important for maintaining the condition [of the surface] following a cleaning process.

-- Page 19 --

It is emphasized that the various solutions, methods, and cleaning systems employed may vary over a wide range of combinations to produce the desired substrate condition, depending on [factors and considerations such as] the given condition of the substrate (e.g. the degree and type of contamination on the substrate surface) and the particular result desired (e.g. removal of particulate, removal of metal [other than present in/on the particulate], or removal of both). To

further illustrate possible types of systems and processes to which the invention may be applied, the following Examples 1-4 are offered. These are by no means exhaustive and are presented solely for illustrative purposes, whereby they do not limit the scope of the invention. One or more steps in one of the Examples may be used in place of or in addition to steps in another Example. Other modifications of the Examples are readily conceivable, including but not limited to the use of different concentrations or combinations of chemical components, etc.

Example 1:

In a standard (i.e. typical) double-surface cleaning system (DSCS), means of measuring and adjusting the initial wettability and wetness were employed to modify the condition of the substrate surface from hydrophobic to hydrophilic. The substrates were then transferred to the "external" brushing station where they were cleaned in an ammonium hydroxide solution (NH_4OH) to remove general particulate contamination. They were then transferred to the "interior" brushing station where they were cleaned in a citric acid solution to remove "metallic" contamination. Following this they were optionally rinsed, (dewatered by) spinning, dried, and sent to storage.

-- Page 20 --

Example 2:

In a standard (i.e. typical) double-surface cleaning system (DSCS), means of measuring and adjusting the initial wettability and wetness were employed to modify the condition of the

substrate surface from hydrophobic to hydrophilic. In order to reduce the amount of metallic contamination typically attending this [hydrophilization] process, a citric acid solution was added at the start of the process. The substrates were then transferred to the "external" brushing station where they were cleaned in an ammonium hydroxide solution (NH_4OH) to remove general particulate contamination. They were then transferred to the "interior" brushing station where they were cleaned a second time in a citric acid solution, to remove additional "metallic" contamination. Following this they were optionally rinsed, [dewatered by] spinning, dried, and sent to storage.

Example 3:

In this Example, the substrates were comprised of epitaxial silicon. In a DSCS system, the [usual] means of measuring and adjusting the initial wettability and wetness were replaced by a megasonic bath. Citric acid solutions of c. 0.1-0.3 wt.% were used. In the megasonic bath, the condition of the surface of the substrate was modified from hydrophobic to hydrophilic, and [substantial] contamination was removed. The solutions which can be used in such a megasonic bath depend on the type of contamination sought to be removed. Examples are:

-- NH_4OH / H_2O_2 / H_2O (solution "SC-1" in the RCA process), to remove film contamination;

-- NH_4OH / H_2O_2 / H_2O [sic] to remove general particulate contamination;

-- NH_4OH / H_2O_2 / H_2O with citric acid, to remove film

contamination and metallic contamination; or

-- citric acid alone [(without NH_4OH or H_2O_2)], to remove metallic contamination.

The substrates were then transferred from the megasonic bath to the "exterior" brushing station where they could be cleaned using:

-- Page 21 --

- NH_4OH , to remove general particulate contamination;
- NH_4OH with citric acid (with pH [of the mixture] c. 8-11), to remove general particulate contamination and metallic contamination;
- citric acid alone [(without NH_4OH or H_2O_2)], to remove metallic contamination; or
- water alone [(without citric acid or NH_4OH or H_2O_2)].

The substrates were then transferred to the "interior" brushing station where they were cleaned in a citric acid solution to remove metallic contamination. Following this they were optionally rinsed, [dewatered by] spinning, dried, and sent to storage.

Example 4:

In this Example, the substrates came from metallic polishing using a chemical agent (CMP). In a DSCS system, the [usual] means of measuring and adjusting the initial wettability and wetness were replaced by a megasonic bath. Citric acid solutions of c. 0.5-2.0 wt.% were used. In the megasonic bath, the condition of the surface of the substrate was modified from

hydrophobic to hydrophilic, and [substantial] contamination was removed. The solutions which can be used in such a megasonic bath depend on the type of contamination sought to be removed.

Examples are:

- NH_4OH / H_2O_2 / H_2O (solution "SC-1" in the RCA process), to remove film contamination;
- dilute NH_4OH to remove general particulate contamination;
- NH_4OH with citric acid, to remove film contamination and metallic contamination; or
- citric acid alone [(without NH_4OH or H_2O_2)], to remove metallic contamination.

The substrates were then transferred from the megasonic bath to the "exterior" brushing station where they could be cleaned using:

- NH_4OH to remove general particulate contamination; or
- citric acid to remove metallic contamination.

The substrates were then transferred to the "interior" brushing station where they could be cleaned in:

- a citric acid solution to remove

-- Page 22 --

metallic contamination, or

- water alone [(without citric acid)].

Following this they were optionally rinsed, [dewatered by] spinning, dried, and sent to storage.

A method of removing metals in a cleaning apparatus has been

described. The particular variant embodiment employed, which may involve modifications of the equipment, the treatment steps (particularly the sequence of such steps), the treatment parameters, the materials, the particular solutions employed, etc., may vary substantially beyond the variations herein described, in ways which will be apparent to one skilled in the art. Thus, the descriptions hereinabove are to be understood as only illustrations of the invention, which do not limit the scope of the invention.

Claims:

1. A method of treating a substrate, comprised of:
 - providing [sic] the substrate;
 - immersing the substrate in a solution comprised of a mixture of an acid and hydrogen peroxide; and
 - adjusting said solution to a pH of c. 6.5-14.
2. A method according to claim 1; characterized in that said acid is chosen from the group comprising citric acid and diammonium citrate.
3. A method according to claim 1; characterized in that the pH level is adjusted by adding a basic compound.
4. A method according to claim 3; characterized in that said basic compound is chosen from the group comprising ammonium hydroxide, choline, and tetramethylammonium hydroxide.
5. A method of treating a substrate, characterized by:
 - providing [sic] the substrate;
 - immersing the substrate in a solution comprised of a mixture of an acid and hydrogen peroxide wherein the acid is chosen from the group comprising citric acid and diammonium citrate; and
 - adjusting said solution to a pH of c. 6.5-14;wherewith the pH adjustment is accomplished by adding a basic compound chosen from the group comprising ammonium hydroxide, choline, and tetramethylammonium hydroxide.
6. A method of simultaneously reducing [the amount of] metals

on the surface of a substrate and reducing the [amount of] general particulate matter in an apparatus for cleaning [a substrate]; characterized by:

-- Page 24 --

- providing [sic] the substrate;
- placing the substrate in an apparatus for cleaning a substrate;
- cleaning the substrate; and
- adding an acidic solution to the apparatus during the cleaning of the substrate.

7. A method according to claim 6: characterized in that said solution is comprised of ammonium citrate.

8. A method of simultaneously reducing the [amount of] metals on the surface and reducing the [amount of] general particulate matter in an apparatus for cleaning wafers; characterized by:

- providing [sic] the substrate;
- placing the substrate in an apparatus for cleaning a substrate;
- cleaning the substrate; and
- adding an acidic solution to the apparatus during the cleaning of the substrate, which solution is comprised of ammonium citrate.

9. A method of removing metallic contaminants from the surface of a substrate in an apparatus for cleaning a substrate; characterized by:

- providing [sic] the substrate;

-- keeping the substrate moist after polishing, after epitaxial deposition of silicon, and before cleaning;
-- placing the substrate in an apparatus for cleaning (a substrate);

-- cleaning said substrate in a cleaning solution; and
-- adding a solution comprised of citric acid to said cleaning solution, and subjecting said substrate to cleaning.

-- Page 25 --

10. A method according to claim 5; characterized in that the concentration of (citric acid in) said citric acid solution is c. 0.05-10.1 wt. %.

11. A method according to claim 9; characterized in that the pH of said cleaning solution is in the range of c. 0-2.8 after the addition of said citric acid solution.

12. A method of removing metallic contaminants from hydrophilic surfaces of a substrate in an apparatus for cleaning a substrate; characterized by:

-- providing (sic) the substrate;
-- keeping the substrate moist after polishing, after epitaxial deposition of silicon, and before cleaning;
-- placing the substrate in a cleaning apparatus;
-- cleaning said substrate in a cleaning solution; and
-- adding a solution comprised of citric acid to said cleaning solution, and subjecting said substrate to cleaning, wherewith the concentration of (citric acid in) said citric acid solution is c. 0.05-10.1 wt. %, and wherewith the pH of said cleaning

solution is in the range of c. 0-2.8 after the addition of said citric acid solution.

13. A method of removing particulate matter, metals, and organic films from the surface [of a substrate, particularly a semiconductor wafer,] after mechanical polishing, [said polishing occurring] with the aid of a chemical agent; characterized by:

-- providing [sic] a [(the)] substrate;

-- polishing the substrate;

-- Page 26 --

-- keeping the substrate moist after polishing and before cleaning;

-- placing the substrate in a cleaning apparatus; and

-- cleaning the wafers [i.e. the substrate] in a cleaning solution comprised of dilute surfactants and a reactive agent.

14. A method according to claim 13; characterized in that the said dilute surfactants comprise acidic detergents.

15. A method according to claim 13; characterized in that the reactive agent is chosen from the group comprising: citric acid, oxalic acid, and a mixture of citric acid and oxalic acid.

16. A method according to claim 13; characterized in that the pH of said cleaning solution comprised of [dilute surfactants and] said reactive agent is in the range 1.6-2.8.

17. A method of removing particulate matter, metals, and organic films [from the surface of a substrate, particularly a semiconductor wafer,] after mechanical polishing, [said polishing occurring] with the aid of a chemical agent; characterized by:

- providing [sic] a [(the)] substrate;
- polishing the substrate;
- keeping the substrate moist after polishing and before cleaning;
- placing the substrate in a cleaning apparatus; and
- cleaning the wafers [i.e. the substrate] in a cleaning solution comprised of dilute surfactants and a reactive agent, wherewith said dilute surfactants comprise acidic detergents, wherewith said reactive agent is chosen from the group comprising citric acid,

-- Page 27 --

oxalic acid, and a mixture of citric acid and oxalic acid, and wherewith the pH of said cleaning solution comprised of [dilute surfactants and] said reactive agent is in the range 1.6-2.8.

18. A method for reducing the deposition and redeposition of metal-containing particulate matter in a process for cleaning [semiconductor] wafers, characterized by:

- providing [sic] a [(the)] substrate;
- placing the substrate in a solution; and
- establishing a zeta-potential repulsion between a particle containing [i.e. comprised of] a metal and a surface of said substrate.

19. A method according to claim 18; characterized in that said zeta-potential is established by means of a cleaning solution.

20. A method according to claim 18 [sic -- i.e. 19];

characterized in that the pH of said cleaning solution is in the range c. 0-2.8.

21. A method according to claim 19; characterized in that the cleaning solution is chosen from the group comprising: citric acid, oxalic acid, and a mixture of citric acid and oxalic acid.

22. A method for reducing the deposition and redeposition of metal-containing particulate matter in a process for cleaning [semiconductor] wafers, characterized by:

- providing [sic] a [(the)] substrate;
- placing the substrate in a solution; and
- establishing a zeta-potential repulsion between a particle containing [i.e. comprised of] a metal and a surface of said substrate, wherewith said zeta potential repulsion is a positive-positive repulsion, which is established with the aid of a cleaning solution having a pH in the range c. 0-2.8 and chosen from the group comprising: citric acid, oxalic acid, and a mixture of citric acid and oxalic acid.

23. A method of treating a substrate, comprised of:

- treating the [lit.. "a"] substrate in a first treatment operation;
- maintaining said substrate in a solution comprised of an acid; and
- treating the substrate in a second treatment operation.

24. A method according to claim 23; characterized in that said acid is chosen from the group comprising citric acid,

ammonium citrate, and oxalic acid.

25. A method according to claim 23; characterized in that said first treatment operation is the cleaning of a substrate, [e.g. by a wiping, brushing, or ultrasonic or megasonic method, or the like].

[Translator's note: Suggested amendment of Fig. 1c: The arrows proceeding from no reference numeral in stations 120 and 130 of Fig. 1c should originate at a reference numeral 124.]

[KEY to Fig. 2 (top to bottom):]

Start;

Introduce contaminated substrates into the holding device
("cassette") 180;

Introduce the holding device into the station [110] for
measuring and adjusting the input [wettability and] wetness;

Change from hydrophobic to hydrophilic;

Introduce the substrates individually into the "exterior"
brushing station 120;

First cleaning, in NH_4OH ;

Introduce the substrates individually into the "interior"
brushing station 130;

Second cleaning, in citric acid;

Introduce the substrate(s) into station 140;

Rinse with deionized water, [dewater by] spinning, and dry;

Insert the cleaned substrate into the holding device
("cassette") 181 disposed at the station 150;

Store.

1/4

FIGURE 1a

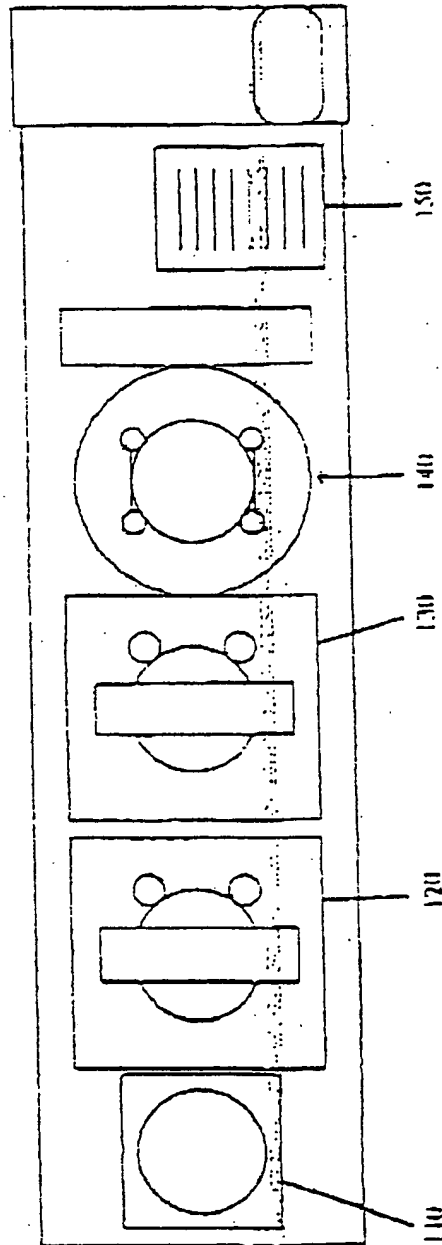


FIGURE 1b

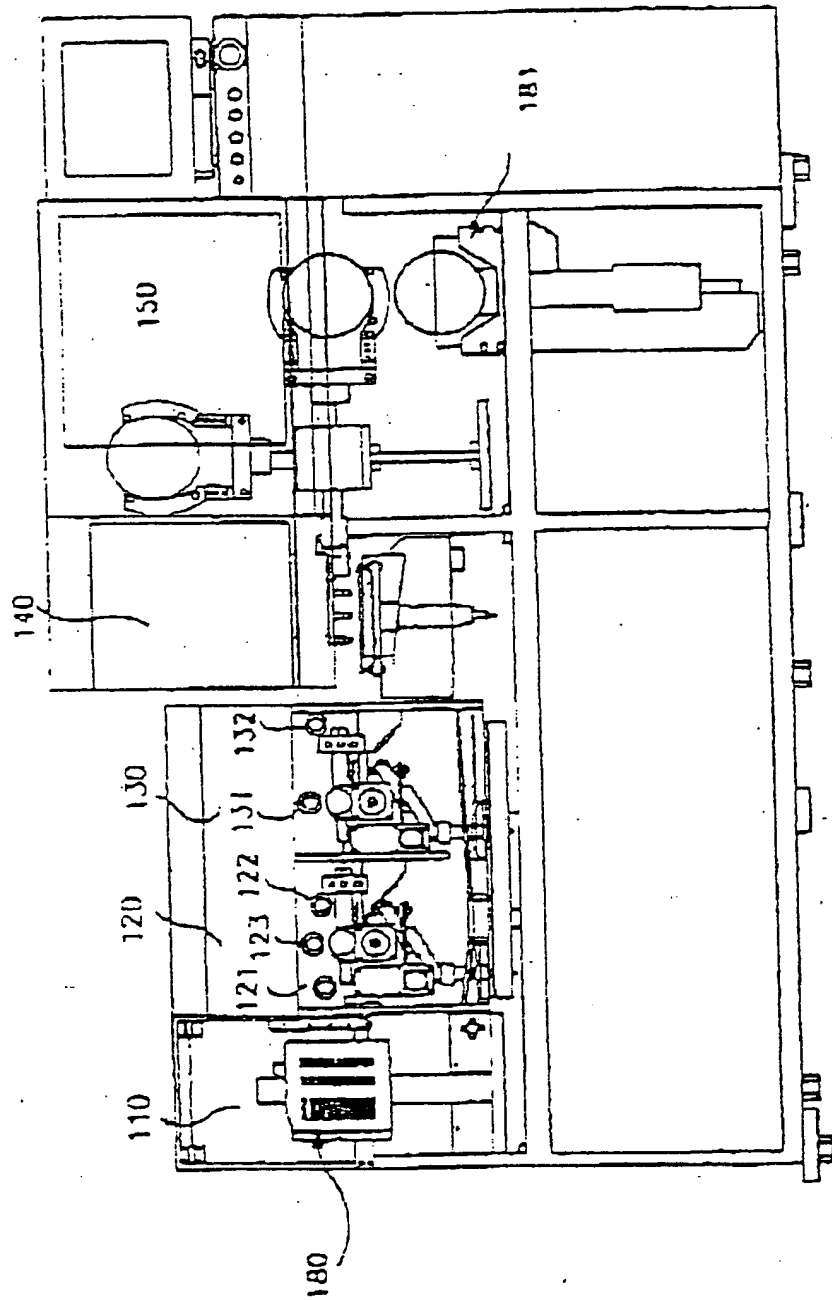


FIGURE 1c

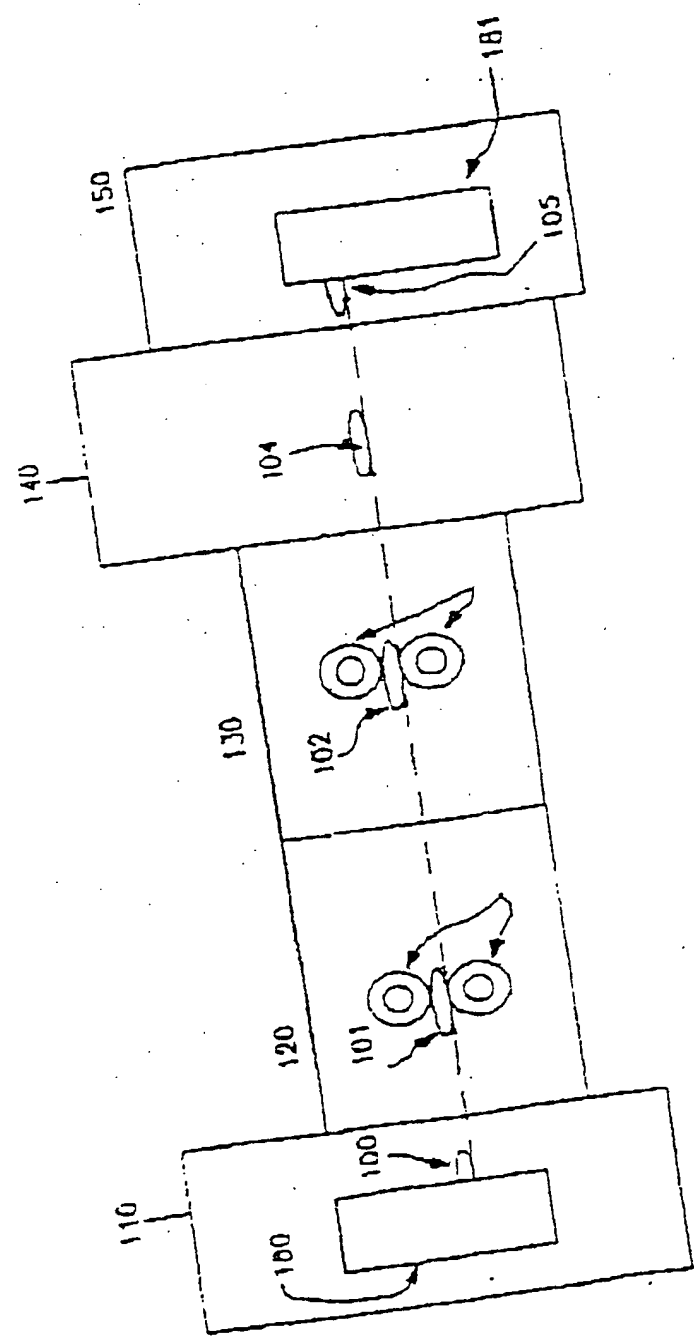


FIGURE 2

